



JOANA TEIXEIRA
DE MAGALHÃES
MOREIRA

RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA CASTANHA COMO FONTE ENERGÉTICA

Relatório de estágio de Licenciatura em
Biotecnologia

ORIENTADORA

Professora Doutora Fátima Serralha

SUPERVISORAS

Doutora Isabel Paula Marques

Doutora Ana Eusébio

Julho 2019

Agradecimentos

Antes de mais, gostaria de começar por agradecer ao Doutor Francisco Gírio pela autorização da realização do estágio.

À Doutora Isabel Paula Ramos Marques, pelas ideias e conhecimentos que em muito contribuíram para a realização deste relatório e também pelo excelente acolhimento no Laboratório Nacional de Energia e Geologia.

À Doutora Ana Eusébio pela orientação, disponibilidade, ajuda e todos os conhecimentos transmitidos ao longo da realização deste trabalho laboratorial e escrito.

Ao Doutor João Tavares, pela ajuda e disponibilidade prestada durante a realização do trabalho laboratorial, nomeadamente na Hidrólise Ácida Quantitativa.

Ao Doutor Luís Ramalho pela disponibilização do aparelho e informações prestadas sobre a Cromatografia Gasosa.

À minha orientadora, Professora Doutora Fátima Serralha, pela orientação, ajuda e pelos conhecimentos transmitidos ao longo da realização do relatório por escrito.

À Sr^a. Natércia, pela paciência e ajuda na realização das análises laboratoriais.

Ao meu namorado, pelo amor, motivação e por ter estado sempre presente.

Em especial, à minha família, pelo incentivo, amor, apoio moral e financeiro durante o meu percurso académico.

Também quero agradecer aos meus amigos da faculdade, pela amizade incondicional criada ao longo destes 3 anos.

Este trabalho foi financiado pelo Fundo de Coesão através do POSEUR e do PORTUGAL 2020, no âmbito do projeto CONVERTE (POSEUR-01-1001-FC-000001).

Índice

Agradecimentos	i
Índice	ii
Índice de Figuras	iv
Índice de Tabelas.....	v
Lista de Siglas e Abreviaturas.....	vi
Resumo	vii
Palavras Chave	vii
Abstract	viii
Keywords	viii
1. Introdução – Enquadramento	1
2. Objetivos do estágio	2
3. Caracterização da Empresa/Entidade	2
4. Atividades Desenvolvidas	3
5. Fundamentos teóricos	4
5.1. Digestão Anaeróbia	4
5.2 Caraterísticas que influenciam a digestão anaeróbia	6
5.3 Caraterização a nível microbiológico	8
6. Metodologias	9
6.1 Resíduo da casca da castanha.....	9
6.1.1 Preparação e secagem.....	9
6.1.2 Percentagem média de Humidade presente na amostra	10
6.2 Pré-tratamentos do resíduo de casca de castanha.....	10
6.2.1 Pré-tratamento Alcalino	10
6.2.2 Pré-tratamento Alcalino/Micro-ondas	11

6.2.3 Pré-tratamento Ácido/Autoclave	11
6.2.4 Digestão anaeróbia dos resíduos pré-tratados.....	12
6.3 Métodos Analíticos.....	14
6.3.1 Determinação dos Sólidos Totais e Sólidos Voláteis.....	14
6.3.2 Determinação da Carência Química em Oxigênio	15
6.3.3 Determinação de Azoto Total.....	17
6.3.4 Determinação de Azoto Amoniacal	19
6.3.5 Cromatografia Gasosa.....	20
6.3.6 Hidrólise Ácida Quantitativa	21
7. Tratamento e Discussão de Resultados	23
7.1 Efeito do Pré-tratamento.....	23
7.2 Digestão Anaeróbia	24
8. Conclusões.....	32
9. Conclusions.....	34
10. Referências Bibliográficas.....	36
Anexos.....	38

Índice de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática da decomposição da matéria orgânica durante a digestão anaeróbia (Li <i>et al.</i> , 2010)	4
Figura 2 - Resíduo da casca da castanha seca no exsiccador	9
Figura 3 - Resíduo da casca da castanha após secagem na estufa	11
Figura 4 - Resíduo da casca da castanha pré-tratado com Ácido Sulfúrico	12
Figura 5 - Observação dos reatores com as diversas composições no 14º dia do processo de digestão anaeróbia.....	13
Figura 6 - Estufa e Mufla utilizadas na determinação de ST e SV.....	14
Figura 7 - BLOC DIGEST 20. Determinação da CQO	17
Figura 8 - Titulação com Sulfato de Ferro II e Amónia (0,25N) em que estão representadas várias fases.....	17
Figura 9 - Equipamento BUCHI Digestion Unit e respetivas titulações.....	19
Figura 10 - Processo determinação de Azoto Amoniacal utilizando o equipamento BUCHI Distillation Unit K-350	20
Figura 11 - Cromatógrafo Gasoso e respetivo cromatograma.....	21
Figura 12 - Observações de HAQ	22
Figura 13 - Produção de Biogás (mL) ao fim de 14 dias experimentais	24

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Cronograma do estágio realizado no LNEG, de abril a julho.....	3
Tabela 2 - Condições Operacionais dos reatores anaeróbios	13
Tabela 3 - Composição Química (%) dos diferentes resíduos da casca da castanha, determinado pelo HPLC	23
Tabela 4 - Produção de biogás e metano acumulados (L/L) nos triplicados.....	25
Tabela 5 - Valores médios de triplicados: volumes de biogás e de metano por massa em digestão (L/kg)	26
Tabela 6 - Rendimentos de produção de Biogás e Metano em termos de Carência Química em Oxigênio e Sólidos Voláteis.....	27
Tabela 7 - Produtividade de Biogás e Metano (mL/L.d)	27
Tabela 8 - Variação do pH na DA dos triplicados	28
Tabela 9 - Variação da Carência Química em Oxigênio na DA dos triplicados.....	29
Tabela 10 - Variação de Sólidos Totais na DA dos triplicados	30
Tabela 11 - Variação de Sólidos Voláteis na DA dos triplicados	30
Tabela 12 - Variação de Azoto Total na DA dos triplicados	31
Tabela 13 - Variação de Azoto Amoniacal na DA dos triplicados.....	31
Tabela 14 - Produção de Biogás (mL) em 14 dias de DA	38

Lista de Siglas e Abreviaturas

AOV ► Ácidos orgânicos voláteis

C ► Carbono

CG ► Cromatografia Gasosa

CH₄ ► Metano

C/N ► Razão de carbono e azoto

CO₂ ► Dióxido de carbono

CQO ► Carência química de oxigênio

DA ► Digestão Anaeróbia

FE ► Fase Estacionária

g ► Grama

CG ► Cromatografia Gasosa

H₂ ► Hidrogênio

H₂SO₄ (97%) ► Ácido Sulfúrico (97%)

HgSO₄ ► Sulfato de mercúrio

L ► Litro

LNEG ► Laboratório Nacional de Energia e Geologia

O₂ ► Oxigênio

MW ► Micro-ondas (*Microwave*)

mL ► Mililitro

NaOH ► Hidróxido de Sódio

SS-AD ► Digestão Anaeróbica em Estado Sólido (*Solid-State Anaerobic digestion*)

ST ► Sólidos Totais

SV ► Sólidos Voláteis

T ► Temperatura

t ► Tempo

Resumo

Neste relatório de estágio pretendeu-se estudar a aplicação da digestão anaeróbia (DA), em condições mesófilas de temperatura, a resíduos de casca de castanha, com a utilização de diferentes pré-tratamentos, para a produção de biogás.

Inicialmente, procedeu-se à caracterização físico-química e biológica do resíduo da casca de castanha, sem e com os respetivos pré-tratamentos, em relação aos quais foram analisados diversos parâmetros, nomeadamente o pH, a carência química de oxigénio, os sólidos totais e sólidos voláteis, o azoto total e o azoto amoniacal. A composição química do resíduo e dos pré-tratados foi caracterizada através de Hidrólise Ácida Quantitativa (HAQ).

O resíduo foi inicialmente submetido a um pré-tratamento mecânico que consistiu numa trituração com um crivo de 0,5 mm de malha. Depois foram testados três pré-tratamentos: (1) o pré-tratamento físico-químico, com associação da temperatura e pressão (autoclave) na presença de um agente químico ácido (H_2SO_4); (2) o térmico, com uso de aquecimento, associado à presença de um agente alcalino (NaOH); e (3) o físico, com utilização de micro-ondas associado à presença de um agente alcalino (NaOH). Foi também realizado um ensaio de controlo, em que os resíduos foram triturados, mas não sofreram qualquer pré-tratamento.

A melhor produção de biogás, com o valor de cerca de 30 mL, foi obtida ao fim de 14 dias nos ensaios com as amostras do resíduo da casca da castanha, pré-tratadas com NaOH . O rendimento mais elevado de produção de biogás - $7,66 \pm 1,60$ mL/g de Sólidos Voláteis no início e $2,47 \pm 0,00$ mL/g de Sólidos Voláteis no início em metano - também foi registada no resíduo pré-tratado com NaOH , tendo-se concluído que o pré-tratamento alcalino foi o mais eficiente em termos de efeito sobre o processo de digestão anaeróbia.

Palavras Chave

Digestão anaeróbia; resíduo de casca de castanha; pré-tratamento físico-químico e térmico; produção de biogás/metano.

Abstract

This work was carried out to study the application of mesophilic anaerobic digestion (AD) in chestnut shell residues, using different pre-treatments.

Physio-chemical and biological characterization of the residue of the chestnut shell were realized, with and without pre-treatment. In order to control and study the AD process, several analytical methods were realized such as: pH, chemical oxygen demand, total solids, volatile solids, total nitrogen and ammonia nitrogen. Chemical composition of the residue and the pre-treated by Quantitative Acid Hydrolysis (QAH) was also performed.

The residue was submitted to a mechanical pre-treatment by grinding to a size of 0,5 mm. Then, three pre-treatments were tested: (1) the physical-chemical, with association of temperature and pressure (autoclave) with an acid chemical agent (H_2SO_4); (2) the thermal, with the use of heating associated with the presence of an alkaline agent (NaOH); and (3) the physical method, with the use of microwaves associated to the presence of an alkaline agent (NaOH). A control assay was also carried out, where the residues were triturated but not pre-treated.

The highest biogas production, with a value of about 30 mL, was obtained after 14 days from the residue samples of chestnut shell pre-treated with NaOH . The highest gas yield - 7.66 ± 1.60 mL/g initial biogas Volatile Solids and 2.47 ± 0.00 mL/g initial methane Volatile Solids - was also recorded in the NaOH pretreated residue. It was concluded that alkaline pretreatment was the most efficient in terms of effect on the anaerobic digestion process.

Keywords

Anaerobic digestion; residue of chestnut shell; physical-chemical and thermal pre-treatment; biogas/methane production.

1. Introdução – Enquadramento

Nas últimas décadas tanto em Portugal como em todo o Mundo tem-se apresentado várias questões em relação ao biogás, no que respeita ao potencial e à sua importância no âmbito das energias renováveis. As principais áreas com potencial para a produção de biogás são: as estações de tratamento de águas residuais, o sector agropecuário; a indústria agroalimentar; os municipais e os resíduos sólidos urbanos [Portal das Energias Renováveis].

A casca da castanha é um resíduo agroalimentar que contém na sua composição alguns polissacarídeos que são considerados fontes de açúcares fermentáveis, essenciais para a produção de biocombustíveis (Mosier *et al.*, 2005). De acordo com (Maurelli *et al.*, 2013), este polissacarídeo é o segundo carboidrato mais abundante na biomassa lignocelulósica que é um aspeto fundamental nos processos de conversão de biomassa.

Atualmente o biogás, produzido através da digestão anaeróbia (DA) de resíduos orgânicos, beneficia a sociedade por produzir um combustível e fertilizantes orgânicos, a partir de materiais renováveis, e por reduzir assim a utilização de combustíveis fósseis e, conseqüentemente, por originar uma diminuição do impacto ambiental, nomeadamente no que respeita ao aquecimento global e às chuvas ácidas.

Embora a energia produzida pela biomassa seja atualmente mais dispendiosa do que a energia derivada de combustíveis fósseis, a necessidade em limitar a produção de dióxido de carbono e de outras emissões, regulamentos sobre emissão, impostos sobre o carbono e subsídios sobre a energia de biomassa, farão com que este processo se torne mais interessante e com maior aplicação (Chynoweth *et al.*, 2001).

Neste relatório pretendeu-se testar e analisar a produção de biogás, de um produto da indústria alimentar portuguesa, a casca da castanha.

2. Objetivos do estágio

Este relatório de estágio teve como principal objetivo estudar o efeito dos vários pré-tratamentos sobre a digestão anaeróbia dos resíduos da casca da castanha, a operar em modo descontínuo e em condições mesófilas de temperatura, através da avaliação da eficiência do processo, por determinação da produção de biogás produzido, quer em termos de volume, quer em termos da sua qualidade (proporção em metano).

3. Caracterização da Empresa/Entidade

O Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) é uma instituição de I&D caracterizada pela sua dedicação em diversas áreas de investigação, enquadradas em ações ambientais, sociais e económicas.

As atividades do LNEG estão estruturadas em três grandes grupos:

1. Projetos de I&DT (Investigação e Desenvolvimento Tecnológico);
2. Prestação de serviços com o Estado nas suas áreas de competência;
3. Apoio direto ao Estado nas vertentes de representação internacional, no fornecimento ao Governo de fundamentação de Ciência e Tecnologia adequada às políticas setoriais ou outras transversais para os quais seja solicitado.

Uma vez que o presente trabalho experimental tem como objetivo o aproveitamento de resíduo da casca da castanha como fonte energética, sem dúvida alguma que o LNEG foi a escolha indicada para a realização do mesmo [LNEG: Laboratório Nacional de Energia e Geologia].